

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-6196

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月10日

D 21 H 1/34

A-7003-4L

Z-7003-4L

3/02

7003-4L 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 紙用耐油剤

⑯ 特 願 昭63-31539

⑰ 出 願 昭63(1988)2月12日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)2月12日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-30003

㉑ 発 明 者 青 山 博 一 大阪府高槻市如是町28-1-707

㉒ 発 明 者 網 本 吉 雄 大阪府高槻市大蔵司2-15-9

㉓ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉔ 代 理 人 弁理士 青 山 稔 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

紙用耐油剤

2. 特許請求の範囲

1. フルオロアルキルリン酸塩、N-アルキルフルオロアルカンスルホンアミドアルキルリン酸塩およびフルオロアルケニルオキシアルキルホスホン酸塩から選択された少なくとも1種のリン酸塩またはホスホン酸塩に、陰イオン性界面活性剤を配合してなる紙用耐油剤。

2. リン酸塩またはホスホン酸塩は、フルオロアルキルリン酸部分エステル、N-アルキルフルオロアルカンスルホンアミドアルキルリン酸部分エステルおよびフルオロアルケニルオキシアルキルホスホン酸部分エステルから選択された少なくとも1種の部分エステルと塩基との中和反応によって調製されてなる特許請求の範囲第1項記載の紙用耐油剤。

3. 界面活性剤を部分エステルの重量に対して1~15重量%配合した特許請求の範囲第2項に

記載の紙用耐油剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、紙用耐油剤、具体的には、フルオロアルキルリン酸塩、N-アルキルフルオロアルカンスルホンアミドアルキルリン酸塩またはフルオロアルケニルオキシアルキルホスホン酸塩を含むしてなる紙用耐油剤に関する。

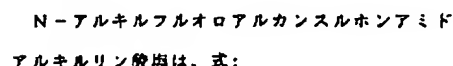
[従来技術]

従来、紙用耐油剤として、フルオロアルキルリン酸塩またはN-アルキルフルオロアルカンスルホンアミドアルキルリン酸塩を使用することが知られている。これらの紙用耐油剤は、バルブを水に懸濁させた抄紙原液に溶解ないし分散させて抄紙される紙に内添する内添法、または水に溶解ないし分散させた溶液ないし分散液中に、抄紙した紙をくぐらせもしくは浸漬させまたは溶液ないし分散液を抄紙した紙に塗布する外添法により、紙に適用される。しかしながら、内添法および外添法のいずれにおいても、使用水の硬度が高い場合、

またフルオロアルケニルオキシアルキルホスホン酸塩も、紙用耐油剤として使用することができる。しかしながら、フルオロアルキルリン酸塩と同様に、硬度の高い水等に対して望ましくない結果が生じる。

本発明の目的は、希釈した時などに成分の析出がなく、高い性能を紙に与える紙用耐油剤を提供することにある。

で示される化合物であることが好ましく、例えば、



R^i は、それぞれ同じまたは異なって、成素数

本発明の目的は、フルオロアルキルリン酸塩、
N-アルキルフルオロアルカンシルホンアミドア
ルキルリン酸塩およびフルオロアルケニルオキシ
アルキルホスホン酸塩から選択された少なくとも
1種のリン酸塩またはホスホン酸塩に、陰イオ
ン性界面活性剤を配合してなる低圧耐油剤によっ
て達成される。

式:



A'は、それぞれ同じまたは異なって、炭素数
1~10のアルキレン基、

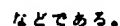
X'は、アルカリ金属、または炭素数1~10のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基で置換されていることもあるアンモニウム基、

A'は、それぞれ同じまたは異なって、炭素数
1~10のアルキル基、

A⁸は、それぞれ同じまたは異なって炭素数1
~10のアルキレン基、

X⁺は、アルカリ金属、または炭素数1~10のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基で置換されていることもあるアンモニウム基、

で示される化合物であることが好ましく、例えば、



フルオロアルケニルオキシアルキルホスホン酸塩は、

式：



[式中、

R^1^* は、それぞれ同じまたは異なって、炭素数6～12のパーフルオロアルケニル基

p は1、2または3、

Ar は、置換基を行することもある芳香族基、例えば、フェニル基、ナフチル基、またはアルキル基、アシル基、アルコキシ基もしくはハロゲンで置換されたフェニル基またはナフチル基

q は1または2、

X^* は、アルカリ金属、または炭素数1～10のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基で置換されていることもあるアンモニウム基を要す。]で示される化合物であることが好ましく、例えば、
 $C_6F_{11}O(C_6H_5)CH_2PO(ONa)_2$ 、
 $C_6F_{11}O(C_6H_5)CH_2PO(OH)_2$ 、
 $C_6F_{11}O(C_6H_5)CH_2PO[ONH_2(C_2H_4OH)]_2$ 、

ル基の炭素数9～21)塩、
 脂肪酸(炭素数9～25)塩などである。

塩には、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩(置換基には、アルキル(炭素数1～5)基、ヒドロキシアルキル(炭素数1～5)基があり、置換数は1～3)などがある。

界面活性剤は、リン酸塩またはホスホン酸塩の部分エステル換算重量に対して1～15重量%で配合されていることが好ましい。

本発明の紙用耐油剤は、紙に用いられる他の加工剤、例えばスミレッツレジンFC-50L、スミレッツレジン675等の定着剤と混合して使用することができる。定着剤の量は、紙用耐油剤重量(リン酸塩および/またはホスホン酸の部分エステル換算重量)に対して0.5～3重量倍である。

本発明の紙用耐油剤は、例えば部分エステルと塩基と界面活性剤とを混合することにより製造することができる。

$C_6F_{11}O(C_6H_5)CH_2CH_2PO(ONa)_2$ などである。

上記リン酸塩またはホスホン酸塩は、例えばフルオロアルキルリン酸部分エステル、N-アルキルフルオロアルカンスルホンアミドアルキルリン酸部分エステルまたはフルオロアルケニルオキシアリラルキルホスホン酸部分エステルから選択された少なくとも1種の部分エステルと、塩基(例えば、水酸化アルカリ金属、アミン化合物など)との中和反応によって調製することができる。

陰イオン性界面活性剤は、炭化水素系陰イオン性界面活性剤であることが好ましく、例えば、
 アルキル(炭素数5～15)ベンゼンスルホン酸、
 アルキル(炭素数5～15)ベンゼンスルホン酸塩、
 スルホコハク酸ジアルキル(アルキル基の炭素数5～15)塩、
 硫酸アルキル(炭素数9～21)塩、
 アルキル(炭素数10～20)スルホン酸塩、
 アルキル(炭素数3～15)ナフタレンスルホン酸塩、
 リン酸モノアルキルもしくはジアルキル(アルキ

[発明の効果]

本発明の紙用耐油剤においては、硬度の高い水で希釈しても、硫酸バンドの入った水で希釈しても、成分が析出することはない。また、高速攪拌を行った場合にも沈殿が生じることはなく、機械的安定性が良好である。内添法により耐油剤を紙に含ませた場合にも紙の性能、例えば、耐油性およびサイズ度が良好である。

[発明の好ましい態様]

次に、参考例、実施例および試験例を示し、本発明を具体的に説明する。

参考例1

攪拌機付1ℓ4つ口ガラス丸底フラスコにCF₃CF₂(CF₂CF₂)_nCH₂CH₂OH (n=2のもの1モル%、n=3のもの55モル%、n=4のもの28モル%、n=5のもの12モル%、n=6のもの5モル%、n=7のもの1モル%の混合物)300gと85%リン酸6.4gを仕込み、80～85℃で攪拌しながら、オキシ塩化リン33.8gを30分間かけて仕込んだ。次いで、減圧下に11

Cl₂ガスを除去し、水28gを加えて、95～100℃にて1時間攪拌した。85℃に冷却した後、イソプロピルアルコール66gを仕込んで、次の組成のリン酸エステル原液を調製した。

CF ₃ CF ₂ (CF ₂ CF ₂) _n CH ₂ CH ₂ OH	0.75重量%
CF ₃ CF ₂ (CF ₂ CF ₂) _n CH ₂ CH ₂ OPO(OH) ₂	8.45重量%
[CF ₃ CF ₂ (CF ₂ CF ₂) _n CH ₂ CH ₂ O] ₂ POOH	53.24重量%
[CF ₃ CF ₂ (CF ₂ CF ₂) _n CH ₂ CH ₂ O] ₂ PO	15.89重量%
水	3.82重量%
イソプロピルアルコール	17.85重量%

実施例1

攪拌機付1ℓ4つ口ガラス丸底フラスコに参考例1で得られたリン酸エステル原液400gを仕込んだ。70～75℃にてジエタノールアミン（以下、DEAと言う）110gを仕込み、さらに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム16g（リン酸塩に対して6.5重量%）と温水50gを加えた。さらに、温水1500gを加え、次の組成のpH10の紙用耐油剤エマルジョンを得た。

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム16gに代えてジオクチルスルホコハク酸ナトリウム16gを用いる以外は、実施例1の手順を繰り返し、pH10の紙用耐油剤エマルジョンを得た。

実施例5

DEA110gに代えて28%アンモニア水110gを用いる以外は、実施例1の手順を繰り返し、pH10の紙用耐油剤エマルジョンを得た。

実施例6

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム16gに代えてジオクチルスルホコハク酸ナトリウム16gを用いる以外は、実施例5の手順を繰り返し、pH10の紙用耐油剤エマルジョンを得た。

実施例7

ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの量を11.2g（リン酸塩に対して4.5重量%）にする以外は、実施例6の手順を繰り返し、pH10の紙用耐油剤エマルジョンを得た。

実施例8および9

実施例6で得られたpH10の耐油剤エマルジ

CF ₃ CF ₂ (CF ₂ CF ₂) _n CH ₂ CH ₂ OH	3.0g
CF ₃ CF ₂ (CF ₂ CF ₂) _n CH ₂ CH ₂ OPO(OH) ₂	246.7g
[CF ₃ CF ₂ (CF ₂ CF ₂) _n CH ₂ CH ₂ O] ₂ POOH	
[CF ₃ CF ₂ (CF ₂ CF ₂) _n CH ₂ CH ₂ O] ₂ PO	63.6g
DEA	110g (5.3重量%)
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	16g (0.8重量%)
イソプロピルアルコール	
水	1565.3g (76.4重量%)

実施例2

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの量を5.4g（リン酸塩に対して2.2重量%）とする以外は、実施例1を繰り返して、pH10の紙用耐油剤エマルジョンを得た。

実施例3

実施例1で得られたpH10の耐油剤エマルジョンに塩酸を加え、pH7の紙用耐油剤エマルジョンを得た。

実施例4

ンに塩酸を加え、pH9（実施例8）およびpH7（実施例9）の紙用耐油剤エマルジョンを得た。

比較例1

界面活性剤を用いない以外は、実施例1を繰り返し、紙用耐油剤を得た。

比較例2

界面活性剤を用いない以外は、実施例5を繰り返し、紙用耐油剤を得た。

実施例1～9ならびに比較例1および2の紙用耐油剤の組成およびpHを第1表に示す。

第 1 表

	リン酸塩の 塩基成分	界面活性剤		耐油剤 の pH
		種類	重量%	
実施例 1	DEA	ドデシルベンゼンスル ホン酸ナトリウム	6.5	10
" 2	"	"	2.2	10
" 3	"	"	6.5	7
" 4	"	ジオクチルスルホ コハク酸ナトリウム	6.5	10
" 5	NH ₂	ドデシルベンゼンスル ホン酸ナトリウム	6.5	10
" 6	"	ジオクチルスルホ コハク酸ナトリウム	6.5	10
" 7	"	"	4.5	10
" 8	"	"	6.5	9
" 9	"	"	6.5	7
比較例 1	DEA	—	0	9
" 2	NH ₂	—	0	7

試験例 1

実施例 2 および比較例 1 で得られた低用耐油剤
エマルジョンについて希釈安定性を評価した。

耐油剤濃度が 1 重量% になるように耐油剤エマ
ルジョンを各種の水で希釈した後に、3000

試験例 4

試験例 3 と同様の低用耐油剤を用い、紙のサイ
ズ度を評価した。結果を第 4 表に示す。定着剤と
して住友化学製スミレッツレジソFC-50L(パ
ルプに対して固形分 0.2 重量%)またはスミレッ
ツレジソ 675(同 0.3 重量%)を用い、耐油剤
(同 0.3 重量%)を内添法により紙に定着させ
た。

サイズ度は次のようにして測定した。耐油剤を
内添した紙から 50mm 角の測定用紙片を切り取り、
水平面に置いて辺が上方にくるように、紙片の 4
辺について辺から約 1cm の内側の線に折り、4 隅
が内側にくるように、隅とそこで交わる二つの辺
のそれぞれの約 1cm の内側の線の交点とを結ぶ線
で折って、上方が空いた箱を作成し、これをシャ
ーレに入れた 20 ± 1℃ の 2% のロダン酸アンモ
ニウム溶液上に浮かべると同時に、同じ温度の 1
% の塩化第二鉄の溶液をビベットで 1 滴落として
から 3 回の赤色の斑点が現れるまでの時間を測り、
その秒数をサイズ度とした。

rpm で 3 分間高速攪拌した場合と攪拌しない場合
とにおいて 1 日静置してから液 10 ml 当たりの沈
殿量を測定した。結果を第 2 表に示す。

試験例 2

試験例 1 と同様の低用耐油剤について、耐硫酸
バンド性を評価した。0.5% 耐油剤液 100 ml
に 1% 硫酸バンド水溶液 0.2 ml または 0.5 ml を
滴下した直後、および室温で 1 時間静置した後、
析出物を観察した。結果を第 3 表に示す。

試験例 3

低用耐油剤の機械的安定性を評価した。実施例
1 ~ 9 ならびに比較例 1 および 2 で得られた低用
耐油剤液を 3000 rpm で 3 分間攪拌し、耐油剤
液の状態を観察した。機械的安定性の評価は、次
の基準に従って行った。

- ◎ : 析出物なし
 - : 析出物わずかに有り
 - △ : 析出物有り
 - × : 析出物多量。
- 結果を第 4 表に示す。

試験例 5

試験例 4 と同様の紙を用い、耐油性を評価した。
結果を第 4 表に示す。

耐油性は次のようにして測定した。ヒマシ油
(c.p. グレード)、トルエン(c.p. グレード)および
ヘプタン(c.p. グレード)を各キット番号に示す量
を配合して、各キット番号の試験液を調製する。
紙の測定面を上にして、平らで清浄な面に置き、
ビベットで測定面の上方約 2.5 cm の高さから試
験液を滴下し、滴下 15 秒後に油滴の跡を観察す
る。試験液の浸透により黒い斑点を生じたときに
は、その大きさにかかわらず不合格とし、生じな
ければ合格とする。合格したキット番号の最大値
を耐油性値とする。耐油性値が大きいほど耐油性
が高い。

キット番号と試験液組成との関係の表

キット番号	ヒマシ油 (μg)	トルエン (μg)	ヘプタン (μg)
1	200	0	0
2	180	10	10
3	160	20	20
4	140	30	30
5	120	40	40
6	100	50	50
7	80	60	60
8	60	70	70
9	40	80	80
10	20	90	90
11	0	100	100
12	0	90	110
13	0	70	130
14	0	50	150
15	0	30	170
16	0	0	200

第 2 表

	希釈水硬度 (CaCO_3)	沈殿量(μg) 高速攪拌なし	沈殿量(μg) 高速攪拌あり
実施例 2	0	0	0.01
	100	0.01	0.10
	200	0.01	0.12
	300	0.01	0.20
比較例 1	0	0	0.50
	100	0.02	1.92
	200	0.03	2.11

第 3 表

	0.2 μg 滴下		0.5 μg 滴下	
	滴下直後	1 時間後	滴下直後	1 時間後
実施例 2	○	○	△	△
比較例 1	△	×	×	×

注) ○ : 析出物なし。

△ : 析出物僅か。

× : 析出物少ない。

×× : 析出物多い。

第 4 表

		機械的 安定性	スミレッツレジン PC-50L		スミレッツレジン 875	
			耐油性	サイズ度	耐油性	サイズ度
実 施 例	1	○	12	4.1	12	26.4
	2	○	12.5	4.9	12.5	26.8
	3	○	12	3.6	11.5	20.9
	4	△	13	3.9	11.5	18.4
	5	○	13 ⁺	5.1	11	19.2
	6	◎	13 ⁺	3.8	11 ⁺	19.1
	7	◎	14	3.3	11 ⁺	20.2
	8	◎	14	4.4	11.5	21.4
	9	◎	14	3.1	10	12.9
比 較 例	1	×	12	2.3	11.5	17.9
	2	×	13	3.0	11.5	18.6

実施例 10

攪拌機付124つ口ガラス丸底フラスコに参考例1で得られたリン酸エステル原液400gを仕込んだ。70~75℃にてDEA110gを仕込み、さらに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム7.4g(リン酸塩に対して3.0重量%)と温水50gを加えた。さらに、温水1500gを加え、

次の組成のpH10の紙用耐油剤エマルジョンを

得た。

$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	9.0g
$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH})_2$	246.7g
$[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{POOH}$	(11.9重量%)
$[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{PO}$	83.6g
DEA	110g (5.3重量%)
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	7.4g (0.4重量%)
イソプロピルアルコール	71.4g (3.5重量%)
水	1555.3g (75.7重量%)

比較例 3

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム7.4gに代えてノニオンHS-220(非イオン性界面活性剤)

$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
(n の平均は20)。日本油脂株式会社製)7.4gとする以外は、実施例10を繰り返して、pH9の

紙用耐油剤エマルジョンを得た。

試験例6

実施例10および比較例3で得られた紙用耐油剤エマルジョンについて硬水希釈安定性を評価した。

耐油剤濃度が1重量%になるように耐油剤エマルジョンをCa⁺⁺50ppmの水で希釈したものおよび耐油剤濃度が0.2重量%になるように耐油剤エマルジョンをCa⁺⁺75ppmの水で希釈したものをそれぞれ3000rpmで3分間攪拌し、耐油剤液の状態を観察した。硬水希釈安定性の評価は、次の基準に従って行った。

◎：析出物なし

○：析出物わずかに有り

△：析出物有り

×：析出物多量

結果を第5表に示す。

試験例7

試験例6と同様の紙用耐油剤を用い、紙のサイズ度を評価した。結果を第5表に示す。60g/ℓ

のバルブ懸濁液中に定着剤として住友化学製スミレッツレジンドR-2P(バルブに対して固形分0.3重量%)および耐油剤(同0.25、0.30および0.35重量%)を内添法により紙に定着させた。紙の平均秤量は60g/ℓであった。サイズ度は試験例4に記載した方法で測定した。

試験例8

試験例7と同様の紙を用い、耐油剤を評価した。結果を第5表に示す。

耐油剤は試験例5に記載した方法で測定した。

第5表

	硬水希釈安定性		サイズ度			耐油度		
	1	0.2	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35
リン酸塩濃度(%)	Ca ⁺⁺ 50ppm	Ca ⁺⁺ 75ppm						
実施例10	○	△	3	6	8	8	12	12
比較例3	△	×	2	2	5	8	10	10

特許出願人 ダイキン工業株式会社

代理人 弁理士 青山 磯 ほか1名